第 28 卷 第 5 期
2016年 9 月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.5
Sep. 2016

火焰喷涂 Al、Zn-Al 涂层在舟山地区海洋环境的腐蚀行为

陈散兴[1] 周学杰[1] 张三平[1] 金威贤[2] 潘 莹[1]

1. 武汉材料保护研究所 特种表面保护材料及应用国家重点实验室 武汉 430030;
2. 舟山海洋腐蚀研究所 舟山 316000

摘要：利用宏观腐蚀形貌分析、3D 微观形貌分析、腐蚀产物 XRD 检测、电化学阻抗谱对火焰喷涂 Al 和 Zn-Al15%涂层在舟山站潮差区和飞溅区的腐蚀行为进行了探究，其结果显示：两种涂层经 12 a 海洋环境实验仍具有很好的保护性能，喷 Al 和 Zn-Al 涂层在潮差区腐蚀比飞溅区腐蚀严重；喷 Al 比 Zn-Al 涂层有更好的耐蚀性；EIS 测试说明喷 Al 的阻抗值大于喷 Zn-Al 涂层，喷 Al 涂层的防护效果优于 Zn-Al 涂层。

关键词：喷 Al 涂层 喷 Zn-Al 涂层 海洋环境腐蚀 电化学

中图分类号：TG172 **文献标识码：**A **文章编号：**1002-6495(2016)05-0480-05

Corrosion Behavior of Flame Spraying Coatings of Al and Al-Zn Alloy on Low Carbon Steel in Marine Environment by Seaside of Zhoushan Island

CHEN Sanxing[1], ZHOU Xuejie[1], ZHANG Sanping[1], JIN Weixian[2], PAN Ying[1]

1. State Key Laboratory of Special Surface Protection Materials and Application Technology, Wuhan Institute of Materials Protection, Wuhan 430030, China;
2. Zhoushan Marine Corrosion Institute, Zhoushan 316000, China

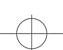
Abstract: Corrosion behavior of flame spraying coatings of Al and Al-Zn alloy exposed at positions located at tidal- and splash-zone respectively by the seaside of Zhoushan island was investigated by means of macroscopic and 3D-microscopic morphology observation, XRD and EIS. The results showed that the two coatings can provide good protection for carbon steel after 12 a exposure, however coatings located at tidal zone suffered from much serious corrosion than those at splash zone; Al coating showed better corrosion resistance than Zn-Al coating. Correspondingly the the corrosion impedance of Al coating was higher than that of Zn-Al coating.

Key words: spraying Al coating, spraying Zn-Al coating, corrosion of marine environment, electrochemical

1 前言

长期处于海洋环境的工程结构件，暴露在空气中受到海洋大气的腐蚀，由于海洋大气空气湿度大，且 Cl^- 含量高，所以钢铁构件在海洋大气环境的腐蚀非常严重；处于海水飞溅和潮差环境的工件和设备，由于长期处于干湿交替与 Cl^- 侵蚀，环境最为严苛、恶劣，腐蚀也比海洋大气更为严重，所以对于应用于海洋环境的设备的耐蚀性要求很高，而且设备寿命也要求很长，一般需要达到 20 到 30 a，而一般涂料很难达到要求，阳极金属喷涂层不仅可以提供牺牲阳极阴极保护，而且可以阻挡介质对基体的侵蚀，相比传统的有机涂层有更好的防护效果。文献[1-3]

定稿日期：2015-12-04
作者简介：陈散兴，男，1990 年生，硕士生
通讯作者：陈散兴，E-mail：yzssd@hatmail.com，研究方向为金属材料腐蚀与防护
DOI：10.11903/1002.6495.2015.333



探讨了冷喷涂Al及其合金涂层的海水耐蚀性，周学杰等[4-6]研究了火焰喷涂层的海水耐蚀性，Brito等[7]研究了碳钢热喷涂金属涂层的性能，Zhao等[8]通过自行设计的试验机模拟了热喷涂涂层在飞溅区的腐蚀，Jiang等[9]研究了电弧喷涂Al合金涂层在海水浸泡过程的电化学性能。但是大多数工作都局限于实验室浸泡实验，实地海洋环境与实验室环境存在一定差异，实地海洋环境挂片实验能更真实地反映涂层在该区域的耐蚀性，挂片时间越长，数据越珍贵，越能体现涂层的长期服役表现。所以本文以火焰喷涂Al、Zn-Al涂层在舟山站潮差区和飞溅区挂样12 a的试样来进行分析和检测，更能体现出涂层在真实的环境中的耐蚀性。

2 实验方法

实验材料选用火焰喷涂Al和Zn-15Al (质量分数，%) 涂层，基材为20#碳钢，喷涂材料为纯Al和Zn-15Al (后面简称Zn-Al)，按GB9793-97执行，基材经喷砂处理。喷涂工艺参数为：压缩空气压力0.45~0.66 MPa，氧气压力0.5 MPa，乙炔压力0.08~0.12 MPa，乙炔流量0.5~0.7 m^3/h。喷涂层的平均结合强度大于10 MPa，喷涂层厚度150~200 μm。

曝露实验按JB/T8424-96要求，在舟山海水腐蚀试验站进行，实验条件飞溅区和潮差区。舟山地区属于亚热带季风气候，年平均气温16 ℃左右，平均盐度26 g/L，pH值为8.14。试样于2002年6月挂样，2014年6月取样，实验时间12 a。取回试样之后，用清水轻轻刷去表层泥灰，然后用酒精冲洗干净，在100 ℃下烘干。3D腐蚀形貌所用仪器为VHX-2000，放大倍率200倍。因为式样表层可刮取的腐蚀产物非常少，所以在试样上切割下一个1 cm×1 cm的小块，利用D8-FocusX射线衍射仪 (XRD) 进行物相分析，扫描速率2 °/s。电化学分析采用三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极，所用溶液为3.5%的NaCl溶液，在2237电化学工作站进行电化学实验，电化学阻抗谱频率范围10^5~10^{-2} Hz。

3 结果与分析

3.1 宏观腐蚀形貌

两种喷涂层在潮差区和飞溅区的宏观腐蚀形貌如图1所示，图中C表示潮差区，F表示飞溅区。喷铝涂层在潮差区的腐蚀形貌如图1a所示，喷涂层局部区域出现白色点蚀，腐蚀产物堆积凸起在试样表面并且集中在固定孔附近，XRD分析结果如图2所示，其腐蚀产物主要是$Al(OH)_3$和蒙脱土 ($Al_{14}Si_8O_{24}Ca$)。没有明显腐蚀的表面，已经失去喷涂层原有的金属光泽，呈现灰黄色。喷铝涂层在飞溅区的腐蚀形貌如图1c所示，有少量海生物附着在编号孔周围，表层有微小点蚀，直径小于5 mm，有灰色斑点分布在表面，试样仍然呈现黄色，表面无红色锈点，涂层未出现裂纹和剥落。

喷Zn-Al涂层在潮差区的腐蚀形貌如图1b，试样表面呈现灰色偏暗，有明显点蚀均匀分布在表层，局部微小区域有脱落痕迹。喷Zn-Al涂层在飞溅区的腐蚀形貌如图1d，试样表面布满泥土，呈泥褐色，局部区域呈灰色，与其在潮差区的颜色类似。表面没有看到明显腐蚀产物和腐蚀坑，存在一些微小凸起的颗粒。

整体上Al涂层的防护效果仍然优于Zn-Al涂层。从图1a和c可以看出，Al涂层在潮差区有明显点蚀，以及凸起的点蚀产物，其余区域涂层完好；而飞溅区点蚀相对潮差区弱，白色点蚀也明显可见，点蚀区域没有潮差区严重。从图1b和d可以看出，Zn-Al涂层在潮差区的腐蚀明显比飞溅区大。

3.2 显微3D腐蚀形貌及腐蚀产物分析

两种喷涂层在潮差区和飞溅区的3D腐蚀形貌如图3所示。喷铝涂层在潮差区的腐蚀产物表面光滑、致密，如图3a中红色箭头所指区域。其余区域表层呈现灰黄色，是Al涂层基体，并无明显腐蚀产

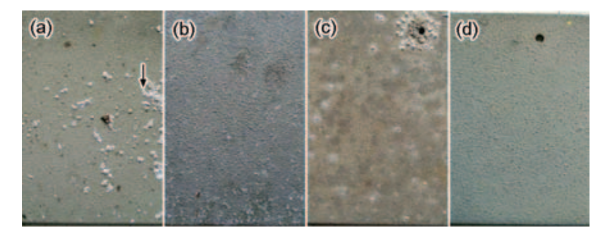


图1 两种喷涂层在潮差区和飞溅区的宏观腐蚀形貌

Fig.1 corrosion morphologies of Al (a, c) and Zn-Al (b, d) coatings in tidal (a, b) and splash (c, d) zone

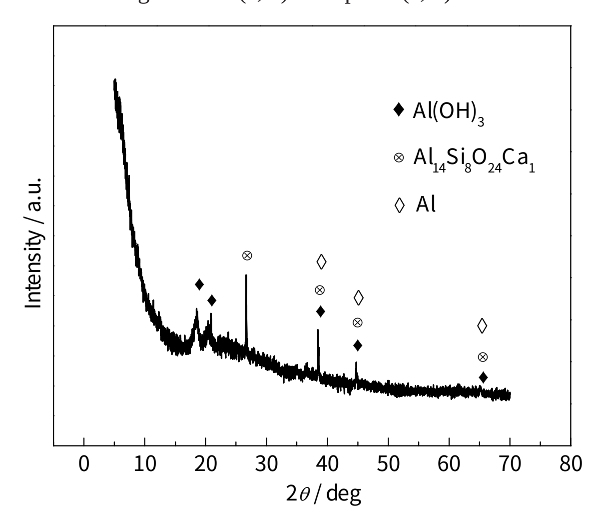


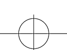
图2 喷铝涂层在潮差区的白色腐蚀产物的XRD谱

Fig.2 XRD spectrum of corrosion products of Al coating in tidal zone

物覆盖，图3a右侧是喷铝涂层在潮差区的XRD结果，从图中可以看出，表层没有发现腐蚀产物，均为Al涂层基体，SiO_2是粘附在涂层表面的残留泥灰。喷铝涂层在飞溅区的形貌与潮差区并无明显区别，但是在高低不平的表层的沟壑中有牢固粘附在Al基体上的灰层和泥土，如图3c箭头所指的区域，其XRD分析可知，涂层表面主要是Al基体，存在少量Mg化合物($Mg_{12}Si_{16}O_{48}$)，由于喷涂材料为纯Al，

图3 两种喷涂层在潮差区和飞溅区的3D微观腐蚀形貌及其对应的物相分析

Fig.3 3D microstructures and XRD analysis of Al (a, c) and Zn-Al (b, d) coatings in tidal (a, b) and splash (c, d) zone



$Mg_{12}Si_{16}O_{48}$中Mg应该来自海水。喷Zn-Al涂层在潮差区的腐蚀形貌如图3b所示，表层局部覆盖有白色腐蚀产物，其XRD结果显示白色腐蚀产物主要是$Zn_{0.71}Al_{0.29}(OH)_2(CO_3)_{0.145}\cdot xH_2O$，其余区域是裸露的喷涂层基体，涂层表面的沟壑中仍然有黄色粘附的泥土和灰尘。喷Zn-Al涂层在飞溅区的的腐蚀形貌如图3d，灰色部分为喷涂层金属，粘附在涂层上面的白色腐蚀产物是Zn或Al的腐蚀产物，其XRD结果显示，腐蚀产物是$Zn_4Na(OH)_6(SO_4)Cl(H_2O)_6$[10]和$Zn_{0.71}Al_{0.29}(OH)_2(CO_3)_{0.145}\cdot xH_2O$，沟壑中淡黄色的物质应该是粘附在涂层上的泥土或者灰尘，主要成分是SiO_2。

3.3 电化学分析

喷Zn-Al和喷Al涂层在飞溅区和潮差区的的电化学阻抗谱测试结果如图4所示。对以下Nyquist图用Zswinp进行了拟合，拟合参数如表1所示，模拟等效电路如图5所示。R_S代表溶液电阻，Q_C是氧化膜层或者涂层腐蚀产物电容，R_c为氧化膜层或者腐蚀产物电阻，Q_{dl}是双电层电容，R_{ct}为法拉第电阻，n_1、n_2为弥散指数，为了取得更好的模拟效果，电容都采用常相位角元件。

喷Zn-Al涂层在潮差区和飞溅区的连续挂样12 a之后的电化学阻抗谱可以看出，测得的Nyquist曲线是由两段圆弧构成，表明在腐蚀过程中没有理想电容，对阻抗谱进行拟合分析所得的等效电路如图5所示，双电层电容Q_{dl}与法拉第电阻R_{ct}并联后与膜层电阻R_c串联。膜层电阻的存在是由于喷涂层存在大量孔隙，当腐蚀介质进入这些孔隙之后导致孔隙周围的涂层腐蚀，腐蚀产物体积增大堵塞孔隙，阻止介质对基体的腐蚀。由于长期处于Cl^-环境中，腐蚀产物膜层会受到Cl^-的侵蚀，破坏膜层的完整性，所以在这些微小区域，腐蚀产物膜层表现出非纯电容和非纯电阻的特性。通过对比潮差区和飞溅区的n_1和n_2的值，弥散指数越接近1则常相位角元件的容特性越强，在这两个区域的弥散指数都在0.5附近，相差较小。潮差区腐蚀产物膜层电阻 (1215 Ω·cm²) 约是飞溅区 (295.5 Ω·cm²) 的4倍，说明涂层在潮差区腐蚀产物比飞溅区多一些，而对比图1b和d及图3b和d也可以很好的证实这一点，潮差区的法拉第电阻R_{ct}(9170 Ω·cm²) 也约是飞溅区 (2170 Ω·cm²) 的4倍。

从Al涂层在舟山的潮差区和飞溅区连续挂样12a之后的阻抗谱可以看出，Nyquist曲线几乎是一条直线，无明显半圆或者圆弧现象，潮差区的膜层电阻R_c(9443 Ω·cm²) 远远大于飞溅区 (2112 Ω·cm²)，

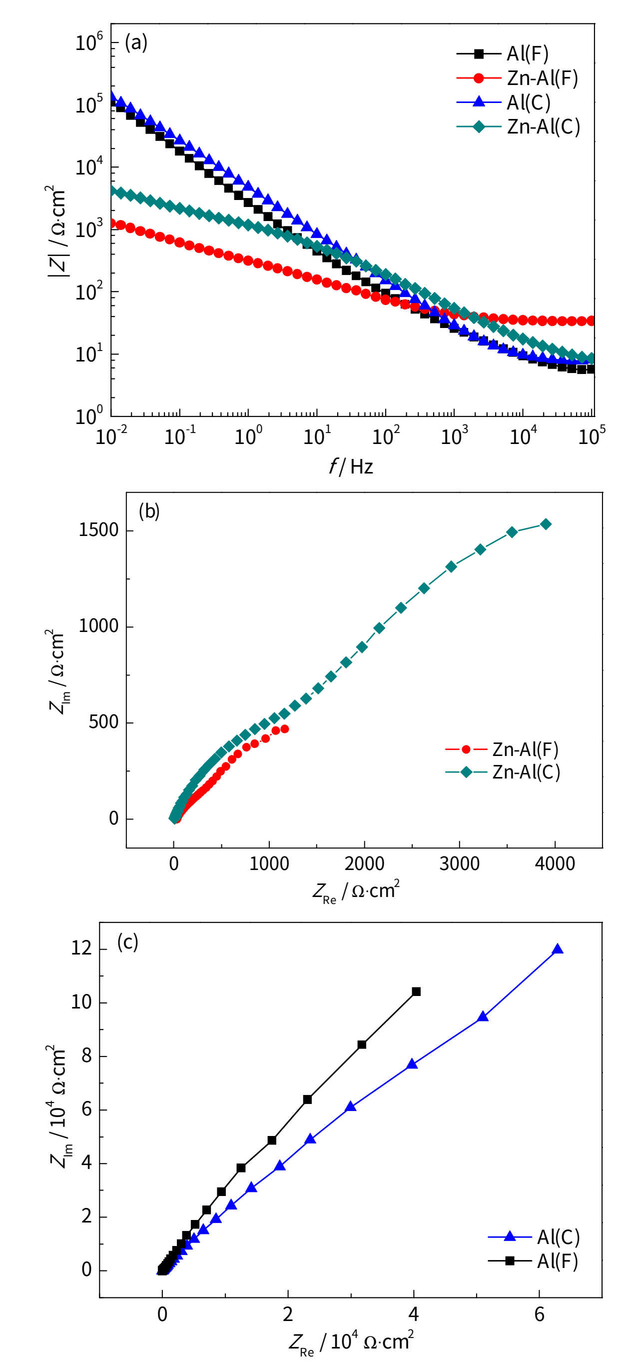


图4 喷Zn-Al和喷Al涂层在飞溅区和潮差区的的电化学阻抗谱

Fig.4 Bode (a) and Nyquist (b, c) plots of two coatings in tidal and splash zone

潮差区的弥散系数n_1比飞溅区的大50%，潮差区的膜层更接近电容特性，也说明膜层更加完整。潮差区Al涂层的法拉第电阻R_{ct}是飞溅区的2.44倍。

从图4两种涂层在飞溅区和潮差区的Bode图谱可以看出，Al涂层在低频区的阻抗模值比Zn-Al涂层的低频阻抗值高出2个数量级，Al涂层达到了10^5，而Zn-Al涂层只有10^3。Al涂层在飞溅区和潮差区低频阻抗值无明显差别。Zn-Al涂层在潮差区的低频阻抗值明显大于飞溅区的阻抗值。在高频区，



表1 对两种喷涂层在飞溅区和潮差区的阻抗谱进行拟合得到的数据

Table 1 Optimum fit parameters for experiments in Fig.4 using model in Fig.5

Coating	R_S $\Omega\cdot cm^2$	Q_c $S\cdot sec^n\cdot cm^{-2}$	n_1 $0<n<1$	R_c $\Omega\cdot cm^2$	Q_{dl} $S\cdot sec^n\cdot cm^2$	n_2 $0<n<1$	R_{ct} $\Omega\cdot cm^2$
Zn-Al (F)	32.7	5.46×10^{-4}	0.54	295.5	2.01×10^{-3}	0.49	2.17×10^{3}
Zn-Al(C)	5.60	1.14×10^{-4}	0.58	1215	7.03×10^{-4}	0.449	9.17×10^{3}
Al(C)	7.24	3.71×10^{-5}	0.79	9443	1.6×10^{-5}	0.63	1.5×10^{5}
Al(F)	5.85	5.21×10^{-4}	0.53	2112	0.78×10^{-5}	0.77	6.16×10^{4}

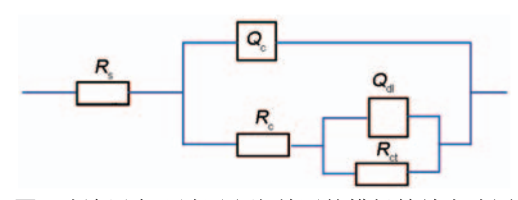


图5 喷涂层在飞溅区和潮差区的模拟等效电路图

Fig.5 equivalent circuit models used to fit the experimental data of two coatings in tidal and splash zone

Zn-Al涂层的阻抗值大于Al涂层。

从外观形貌来看，两种涂层在潮差区的腐蚀都明显大于飞溅区；从电化学阻抗谱分析来看，两种涂层潮差区的膜层电阻、极化电阻、高频阻抗值都大于飞溅区。潮差区的试样，在涨潮的时候处于浸泡状态，海水中存在大量的Cl^-、SO_4^{2-}、Mg^{2+}，溶液导电性强，而且表层海水含氧量高，O_2的去极化很容易；飞溅区的试样，处于干湿交替循环的环境，很大程度上与薄液膜下的腐蚀类似，所以相比飞溅区潮差区的腐蚀要严重一些。对于Zn-Al涂层，潮差区表面有更多腐蚀产物，这也是导致潮差区膜层电阻、极化电阻、高频阻抗值都大于飞溅区的原因，由此说明在12 a的挂样期间，潮差区有更多的涂层遭到了腐蚀，但是由于锈层开始剥落，致密度不好，对腐蚀介质的阻挡作用也减弱，在腐蚀产物剥落的区域，涂层基体将进一步腐蚀。对于Al涂层，萧以德等[6]探究了Al含量对Zn-Al涂层耐蚀性的影响，其结果显示Al含量越高，涂层越耐蚀，本文结论与其一致。纯Al会在其表面生成一层很薄的Al_2O_3氧化膜，对腐蚀介质有很强的阻碍作用，且其与基体的结合力很好，但是在潮差区，由于海水浸泡、Cl^-、SO_4^{2-}侵蚀，膜层容易遭到破坏，在破坏的区域Al_2O_3由于电位高充当阴极，Al由于电位低为阳极，发生局部电偶腐蚀，$Al3^+$与OH^-生成$Al(OH)_3$，并在此区域积累，这也是Al涂层在潮差区出现明显点蚀的原因，飞溅区离子的侵蚀明显会比潮差区弱，所以在飞溅区点蚀没有潮差区那么明显。刮取白色点蚀产物时，发现点蚀产物很牢固地粘附在涂层上，一定程度上对腐蚀也起到了抑制作用，从而导致潮差区的膜层电阻、极化电阻明显高于飞溅区。

4 结论

(1) 两种涂层在潮差区和飞溅区具备良好的防护性。通过外观形貌、腐蚀产物和电化学阻抗谱等分析，Al涂层的防护效果好于Zn-Al涂层，Al涂层的低频阻抗值比Zn-Al涂层高一个数量级。

(2) 这两种涂层在潮差区的腐蚀比在飞溅区严重。Al涂层在潮差区的点蚀比飞溅区严重，Zn-Al涂层在潮差区出现点蚀且腐蚀产物脱落比飞溅区更严重。

(3) Al涂层最表层的成分主要以Al为主，Zn-Al涂层表面腐蚀产物较多，以Zn的腐蚀产物为主。

参考文献

[1] 李相波, 许立坤, 邱善广等. 碳钢低压冷喷涂铝涂层的海水耐蚀性 [J]. 电化学, 2013, 19: 425

[2] 李海祥, 李相波, 孙明先等. 冷喷涂Zn-50Al复合涂层在海水中的耐蚀性能 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(1): 62

[3] 董彩常, 王洪仁, 黄国胜等. 冷喷涂铝涂层在海水中的腐蚀行为研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2010, 22(2): 90

[4] 周学杰, 汤志刚, 张三平等. 阳极金属喷涂层在海水中的电化学性能 [J]. 装备环境工程, 2006, 3(1): 52

[5] 周学杰, 张三平, 付志勇等. 金属喷涂层在海水中的腐蚀研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(4): 236

[6] 萧以德, 付志勇, 朱鹏等. 热喷涂锌-铝合金涂层对钢结构防护性能研究 [J]. 热喷涂技术, 2010, 2(2): 19

[7] Sá Brito V R S, Bastos I N, Costa H R M. Corrosion resistance and characterization of metallic coatings deposited by thermal spray on carbon steel [J]. Mater. Des., 2012, 41: 282

[8] Zhao W M, Wang Y, Liu C, et al. Erosion-corrosion of thermally sprayed coatings in simulated splash zone [J]. Surf. Coat. Technol., 2010, 205(7): 2267

[9] Jiang Q, Miao Q, Liang W P, et al. Corrosion behavior of arc sprayed Al-Zn-Si-RE coatings on mild steel in 3.5wt%NaCl solution [J]. Electrochim. Acta, 2014, 115: 644

[10] 刘雨薇, 王振尧, 曹公望等. Zn在模拟酸雨大气环境中的腐蚀行为 [J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(2): 375

